

Ֆիզիկո-քիմիական անալիզի եղանակներով (ռենտգենոստրոկտուր, թերմադրաֆիական, սպեկտրոսկոպիական) ուսումնասիրված են անագի երկօքսիդի մուրը, ինչպես և նրա հիմքի վրա ստացված կոմպոզիցիաները: Առաջարկված է նշված սիստեմների ամրացման մոդելը:

BINDERS OBTAINED ON THE BASES OF STANNIC OXIDE AND LEAD HYDROXIDE ASHES

S. R. KASABIAN, G. M. BARVINOK and M. M. SICHOV

Stannic oxide and lead hydroxide ashes have been obtained and their binding properties determined in the presence of certain hardening fillers. The greatest strength (up to 43 mpa) has been found in stone samples formed in MgO—SnO₂ (ash) systems.

Stannic oxide ashes, as well as compositions obtained on their bases, have been investigated by physico-chemical methods (roentgeno-structural, thermographical and spectroscopical). A hardening model of the mentioned systems has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. R. Dhar, Varadanam, J. Ind. Chem. Soc., 13, 602 (1936).
2. E. W. Glesikke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, H. A. Latinen. Inorg. Chem., 6, 1294 (1967).
3. А. В. Думанский, А. Бунтин, ЖРФХО, 60, 938 (1928).
4. N. B. Dhar, S. Ghosh. Z. anorg. Chem., 152, 405 (1926).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 579—583 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.385

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIX. НОВЫЙ СИНТЕЗ АЛЛИЛ- И ПРОПЕНИЛКЕТОНОВ

Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

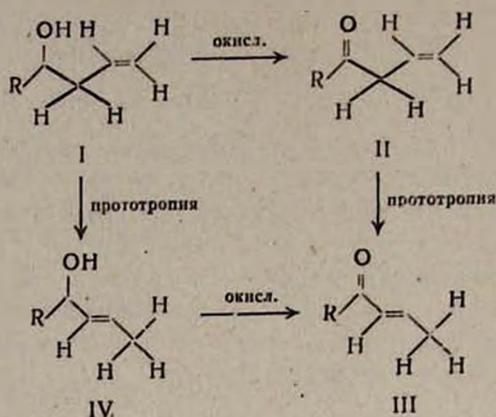
Поступило 17 XI 1981

Изучалось окисление аллилкарбинола и его замещенных аналогов пиридинийхлорохроматом. Показано, что при заместителях, отличных от метила, с высокими выходами образуются аллилкетоны. Последние при длительном стоянии изомеризуются в пропенилкетоны. Проведена изомеризация аллилкетонов под действием 5% водной серной кислоты.

Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении [1] нами было установлено, что окисление аллилацетиленовых карбинолов пиридинийхлорохроматом (ПХХ) сопровождается прототропией, с образованием смеси структурно изомерных непредельных карбонилсодержащих соединений. В продолже-

ние этих исследований во взаимодействие с пиридинийхлорохроматом были вовлечены аллилкарбинол и его замещенные аналоги. Выяснено, что карбинол Ia при окислении образует соответствующий альдегид с выходом 32%. Интересная картина вырисовывается при окислении аллильных вторичных карбинолов.



а. R=H; б. R=CH₃; в. R=изо-C₃H₇; г. R=C₆H₁₃; д. R=C₆H₅

Так, установлено, что если при комнатной температуре аллилметилкарбинол (Iб) дает смесь аллил- и пропенилкетонов (IIб и IIIб) в соотношении 12 : 1, то в случае изопропил- и гекилаллилкарбинолов (Iв и Iг) единственными продуктами реакции являются аллильные кетоны (IIв и IIг), т. е. прототропия не наблюдается. Неожиданным образом сходно повел себя фенилаллилкарбинол (Id).

Установлено, что при кипячении реакционной смеси скорость прототропии увеличивается. Этим объясняется то обстоятельство, что при R=CH₃ соотношение II и III уже составляет 1 : 1. Однако в аналогичных условиях карбинолы Iв, г, д образуют аллилкетоны II. Показано, что последние при длительном хранении медленно изомеризируются в пропенилкетоны, и в случае R=C₃H₇ в течение 45 дней получается смесь II и III в соотношении 1 : 2, а при R=C₆H₁₃—1 : 1. Кетон IIд при R=C₆H₅, по данным ГЖХ и ПМР, стабилен, однако в ИК спектрах обнаружены характерные для IIIд полосы поглощения 1660 см⁻¹ (C=O дисопряжения).

Для установления возможности получения индивидуальных кетонов III их аллильные изомеры II введены в реакцию кислотной изомеризации. Данными ГЖХ показано, что после 20 ч образуется устойчивая смесь IIб : IIIб в соотношении 1 : 2. IIб, по всей вероятности, является результатом обратной прототропии IIIб. Геометрическая конфигурация двойной связи кетонов III установлена спектральными данными (ПМР и ИК). Так, в ПМР спектре протоны винильной группы проявляются в виде спектральной картины, характерной для АВ части системы типа АВХ₃ с J_{ав} равной 15,4 Гц, что свидетельствует о *транс*-конфигурации двойной связи. В ИК спектрах III *транс* CH=CH соответствует поглощение δ, равное 970 см⁻¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Perkin Elmer» 60 МГц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с ката-рометром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона Е-30 на хромато-тоне (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (50 мм/мин).

3-Бутеналь (IIa). К 10,85 г (0,5 моля) пиридиниевого комплекса хромового ангидрида, суспендированного в 50 мл сухого хлористого метилена, прибавляли 1,62 г (0,025 моля) 3-бутена (Ia). Реакция протекала экзотермично. Через 1,5 ч смесь отфильтровывали, осадок промывали хлористым метиленом и перегоняли. Получено 0,5 г (32%) 3-бутенала, т. кип. 80°/680 мм, n_D^{20} 1,4260 [2]. Смолистый остаток составлял 0,9 г.

Окисление 1-пентен-4-она. а) В реакционную колбу помещали 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, 100 мл сухого CH_2Cl_2 и приливали 4,3 г (0,05 моля) 1-пентен-4-ола (Iб). Наблюдалась экзотермия и выпадение черного осадка восстановленного комплекса. Через 1,5 ч смесь отфильтровывали и перегоняли. Получено 1,58 г (37,6%) 1-пентен-4-она (IIб) [3], т. кип. 88°/760 мм, n_D^{20} 1,4240; и 0,13 г (3%) 2-пентен-4-она (IIIб), т. кип. 121°/680 мм, n_D^{20} 1,4380 [4]. Вернулось 1,33 г (32,5%) исходного карбинола. Остаток 1 г

б) К 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, растворенного в 100 мл CH_2CH_2 , прибавляли 4,3 г (0,05 моля) Iб. Реакцию проводили в течение 4 ч при слабом кипении реакционной смеси около 1,5 ч. Обрабатывали как описано выше и перегоняли. Выделено 1,25 г (30,4%) 1-пентен-4-она (IIб), 1,2 г (28,8%) 2-пентен-4-она (IIIб) и 0,82 г (20%) 1-пентен-4-ола (Iб). Остаток 0,8 г.

2-Метил-5-гексен-3-он (IIa). а) При окислении 5,7 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ола (Iв), 21,65 г (0,1 моля) пиридиниевого комплекса хромового ангидрида в растворе 100 мл сухого хлористого метилена в течение 1,5 ч при 25° получено 4 г (72,9%) 2-метил-5-гексен-3-она (IIв), т. кип. 66°/64 мм, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,7935. Найдено %: С 74,05; Н 10,51. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3030 ($CH_2=CH$), 1710 ($C=O$ несопряж.), 1645 ($C=O$); δ_{max} 990, 930

($CH=CH_2$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,09 д ($\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$), 2,67 сем

($\begin{matrix} C \\ | \\ CH \end{matrix}$), 3,20 т. д. (CH_2), 5,12 м ($-CH=C \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$), 5,16 м ($CH=C \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$), 5,28 м ($-CH=$).

При длительном стоянии при 0÷+5° 2-метил-5-гексен-3-она (IIв) в течение 45 дней получается его устойчивая смесь с 2-метил-4-гексен-3-оном (IIIв) в соотношении 1 : 2, соответственно, n_D^{20} смеси 1,4340. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3030 ($CH=CH_2$), 1710 ($C=O$ несопряж.), 1690 ($C=O$ сопряж.), 1640 ($C=C$), 1625 ($CH=CH$ сопряж.); δ_{max} 990, 970

935 ($CH_2=CH$, $CH=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,09 д ($\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$),

1,89 д. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$). 2,67 сем. (CH), 3,20 т. д. (CH_2), 5,12 ($-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$), 5,16 м ($\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$), 5,98 м ($-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$), 6,15 м ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6,83 м ($-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), ($J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15,4$ Гц транс).

б) 5,7 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ола (Iв) окислено 21,61 г (0,1 моля) ППХ в сухом хлористом метиле (100 мл) при 36° в течение 4 ч. Результаты аналогичны полученным при комнатной температуре (а).

1-Децен-4-он (IIг). а) К 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, суспендированного в 100 мл сухого хлористого метилена, приливали 7,8 г (0,05 моля) 1-децен-4-ола. После фильтрации и промывания осадка перегонкой выделено 5,62 г (74%) 1-децен-4-она (IIIг) [5], т. кип. 90°/14 мм, n_D^{20} 1,4375, d_4^{20} 0,7960. Найдено %: С 77,38; Н 11,22. Вычислено %: С 77,84; Н 11,68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ не сопряж.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), δ_{max} 990, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 т (CH_3), 1,30 м [$(\text{CH}_2)_4$], 2,37 т (COCH_2), 3,08 т. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 5,12, 5,16 м ($=\text{CH}_2$), 5,90 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

При стоянии в холодильнике при 0÷+5° 1-децен-4-она (IIIг) в течение 45 дней получается смесь с 2-децен-4-оном в соотношении 1:1, n_D^{20} смеси 1,4430. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1710 ($\text{C}=\text{O}$ не сопряж.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1625 ($-\text{CH}=\text{CH}$ сопряж.), δ_{max} 990, 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,9 г (CH_3), 1,30 м [$(\text{CH}_2)_3$], 1,90 д. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 3,08 д. т. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$).

б) Окисление 1 г в кипящей смеси привело к аналогичным результатам.

1-Фенил-3-бутен-1-он. (IIд). а) Аналогично предыдущему из 7,4 г (0,05 моля) 1-фенил-3-бутен-1-ола (Id) окислением ПХХ получено 3,2 г (44,4%) 1-фенил-8-бутен-1-она, т. кип. 95°/4 мм, n_D^{20} 1,5530, d_4^{20} 0,9600. Смолистый остаток 4 г. Найдено %: С 81,12; Н 6,56. Вычислено %: С 82,19; Н 6,85. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3050, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, аром.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1600, 1580 (аром.), δ_{max} 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 765, 690 (моноаром.). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,65 д. т. (COCH_2), 4,9+5,3 м ($=\text{CH}_2$), 6,03 м ($\text{CH}=\text{C}$), 7,2—8,0 м (C_6H_5).

Согласно данным ГЖХ и ПМР, 1-фенил-3-бутен-1-он (IIд) устойчив при длительном стоянии, однако в ИК спектре IIд дополнительно обнаружена характерная для дизамещенной карбонильной группы полоса поглощения 1660 см^{-1} .

б) При окислении Id при температуре кипения реакционной смеси получен IIд с выходом 44,5%.

Кислотная изомеризация кетонов II и III (при «б» $R=\text{CH}(\text{CH}_3)$, «в» $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$). К 3 г кетона II прибавляли 10 мл 5% водного раствора серной кислоты. Реакционную смесь нагревали при 55—60° и хроматографически следили за ходом реакции. После 20 ч нагревания устанавливалось равновесие с содержанием кетонов II и III в случае «в» 1:2,

а в случае «б»—1 : 6. При охлаждении реакционную смесь нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром и перегоняли. Физические константы и спектральные данные продуктов идентичны описанным выше для смеси II с III, полученных при длительном стоянии IIб и IIв.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIX. ԱԻԼ- ԵՎ ՊՐՈՊԵՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՄԻՆԹԵԶ

Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլկարբինոլի և նրա տեղակալված անալոգների օքսիդացումը պիրիդինիոմքլորքրոմատով: Ցույց է տրված, որ մեթիլից տարբեր տեղակալիչների դեպքում ալիլկետոնները ստացվում են բարձ ելքերով: Վերջիններս երկար պահելուց իզոմերվում են պրոպենիլկետոններին: Իրականացված է ալիլկետոնների իզոմերումը 5% ծծմբական թթվի ազդեցությամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIX. A NOVEL SYNTHESIS OF ALLYL AND PROPENYL KETONES

T. T. MINASSIAN, P. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The oxidation of Allylcarbinols and its substituted analogs with pyridinium chlorochromate has been studied. Isomerization of allyl ketones with 5% H_2SO_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
2. С. Д. Мехтиев, М. К. Мамедов, В. С. Алиев, Н. Т. Султанов, Н. М. Гусейнов, Ф. А. Мамедов, Т. П. Попова, М. М. Алиев, Авт. свид. СССР № 292947 (год) Бюлл. изобр. № 5 (1971).
3. M. S. Newman, W. T. Booth. J. Am. Chem. Soc., 67, 154 (1945).
4. A. L. Wilds, S. Dierassi, J. Am. Chem. Soc., 68, 1715 (1946).
5. P. S. Stutsman, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3306 (1939); Sprague, H. Adams, J. Am. Chem. Soc., 56, 2670 (1934).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 583—587 (1982 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДУКТА
ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

На основании данных ЯМР P^{31} , величин дипольного момента и молекулярного веса сделано заключение о том, что образующиеся при взаимодействии алкоксиацетиленов с трибутилфосфином аддукты имеют фосфорановую структуру с пятикова-